


**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**


 Anmeldenummer: 89117203.3


 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09B 67/02 , C09B 67/22 , C09B 3/60 , C09B 67/10**


 Anmeldetag: 18.09.89


 Priorität: 21.09.88 DE 3832064


 Erfinder: **Dietz, Erwin, Dr.**


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.03.90 Patentblatt 90/13**

**St.-Matthäus-Strasse 7  
 D-6233 Kelkheim(Taunus)(DE)**


 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

Erfinder: **Urban, Manfred  
 Steigerwaldstrasse 2a**


 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
 Postfach 80 03 20  
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

**D-6200 Wiesbaden(DE)**

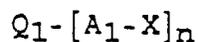
Erfinder: **Schiessler, Siegfried, Dr.**

**Rother Weingartenweg 48**

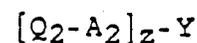
**D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)**


**Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen der Anthanthronreihe.**


 Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen der Anthanthronreihe, indem man Anthanthron-Rohpigmente einer wäßrigen Perlmahlung in Gegenwart von Dispergatoren der Formeln



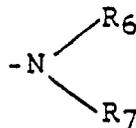
und/oder



( I )

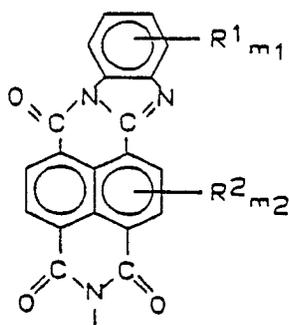
( II )

unterwirft, wobei in Formel (I) Q<sub>1</sub> den Rest einer Anthanthron-, Azo-, Isoindolinon, Diketopyrrolopyrrol- oder Perinon-Verbindung, A<sub>1</sub> eine direkte Bindung oder -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>- oder Arylen, X eine Gruppe



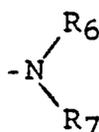
oder einen heterocyclischen Rest mit mindestens einem Stickstoffatom, und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoffatome oder gesättigte oder ungesättigte Alkyl-Gruppen und n 1 bis 4 bedeuten, und in Formel (II) Q<sub>2</sub> einen Rest der Formel

**EP 0 360 184 A2**



darstellt, worin  $R_1$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy oder Cyano bedeutet, oder im Fall  $m_1 > 1$  eine Kombination dieser Substituenten sein kann,  $R_2$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy oder Cyano bedeutet oder im Fall  $m_2 > 1$  eine Kombination dieser Substituenten sein kann,  $m_1$  und  $m_2$  1 bis 4 bedeuten,  $A_2$  -  $(CH_2)_p$ -,  $CR_8R_9$ -, Arylen, -O-,  $-NR_{10}$ -, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- bedeutet, wobei  $p$  1 bis 6,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $R_{10}$  Wasserstoff oder Alkyl darstellen,  $Y$  Dimethylamino oder Diethylamino oder einen Imidazol- oder Piperazinrest -bedeutet und  $z$  1 oder 2 ist, und die erhaltenen Präpigmentzubereitungssuspensionen einer thermischen Behandlung bei 20 bis 200 °C unterwirft.

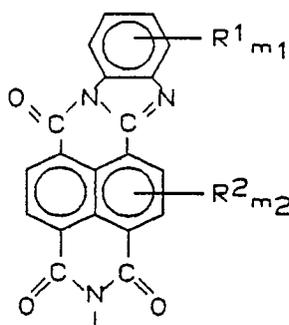




5

oder einen heterocyclischen Rest mit mindestens einem Stickstoffatom, beispielsweise einen Imidazol- oder Piperazin-Rest, und  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  Wasserstoffatome oder gesättigte oder ungesättigte Alkyl ( $C_1$ - $C_4$ )-Gruppen und  $n$  eine ganze Zahl von 1-4 bedeuten, und in Formel (II)  $Q_2$  einen Rest der allgemeinen Formel

10



15

20

darstellt, in welcher  $R_1$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl( $C_1$ - $C_4$ )-, Alkoxy( $C_1$ - $C_4$ )- oder Cyanogruppe bedeutet, oder im Fall  $m_1 > 1$  eine Kombination dieser Substituenten sein kann,  $R_2$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl( $C_1$ - $C_4$ )-, Alkoxy( $C_1$ - $C_4$ )- oder Cyanogruppe bedeutet oder im Fall  $m_2 > 1$  eine Kombination dieser Substituenten sein kann,  $m_1$  und  $m_2$  Zahlen von 1 bis 4 bedeuten,  $A_2$  eine bivalente Gruppe aus der Reihe  $-(CH_2)_p-$ ,  $CR_8R_9-$ , Arylen,  $-O-$ ,  $-NR_{10}-$ ,  $-CO-$  oder  $-SO_2-$  oder eine chemisch sinnvolle Kombination dieser bivalenten Gruppen bedeutet, wobei  $p$  eine Zahl von 1 bis 6,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $R_{10}$  Wasserstoffatome oder gesättigte oder ungesättigte Alkyl( $C_1$ - $C_4$ )-Gruppen darstellen,

25

30

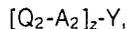
$Y$  eine Dimethylamino- oder Diethylaminogruppe oder einen Imidazol- oder Piperazinrest bedeutet und  $z$  die Zahl 1 oder 2 darstellt, und die erhaltenen Präpigmentzubereitungs-suspensionen ohne oder nach Zwischenisolierung einer thermischen Behandlung in Gegenwart oder Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von etwa 20 bis etwa 200 °C unterwirft.

35

Die so erhaltenen Pigmentzubereitungen zeichnen sich durch hervorragende Coloristik und Rheologie aus. Für die wäßrige Perlmahlung eignen sich besonders über das Oxoniumsulfat hergestellte Rohpigmente mit einer mittleren Teilchengröße von  $> 5 \mu$ . Bevorzugt werden die nach der Synthese gemäß Fiat Report anfallenden feuchten, grobkristallinen Rohpigmente eingesetzt. Das Mahlmedium ist vorzugsweise Wasser. Es kann aber auch mit Wasser mischbare Lösungsmittel enthalten.

40

Bevorzugt eingesetzt werden basische Pigmentdispergatoren der allgemeinen Formel



in welcher der Rest  $Q_2$  unsubstituiert ( $R^1 = R^2 = H$ ) ist,  $Y$  eine Dimethylamino- oder Diethylaminogruppe oder einen Imidazol- oder Piperazinrest bedeutet sowie  $z$  die Zahl 1 oder 2 darstellt.

45

Die genannten Pigmentdispergatoren werden in Mengen von etwa 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment, eingesetzt. Es können auch Gemische von Pigmentdispergatoren der genannten allgemeinen Formel (I) und/oder (II) eingesetzt werden. Auch anionaktive, kationaktive oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen können zugesetzt werden.

50

Für die Mahlung eignen sich diskontinuierliche oder insbesondere kontinuierliche Rührwerkskugelmöhlen mit horizontalem, vertikalem, zylinderförmigem oder ringförmigem Mahlraum. Die Mahlung wird in der Regel bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise 10 bis 50 °C, durchgeführt. Als Mahlkörper werden vorzugsweise Kugeln mit einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm aus Quarz, Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder Mischoxiden eingesetzt.

Die nach der Mahlung vorliegende feinteilige Präpigmentzubereitung wird in wäßriger Suspension oder nach Zusatz von organischen Lösungsmitteln thermisch behandelt (Finish).

55

Als Lösungsmittel für den Finish kommen beispielsweise folgende in Frage:

Alkanole ( $C_1$ - $C_{10}$ ), wie Methanol, Ethanol, Propanol, *n*- oder *i*-Butanol, Dialkyl  $C_1$ - $C_6$  -oder cyclische Ketone, wie beispielsweise Dimethylketon, Diethylketon, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Ether und Glykolether, wie beispielsweise der Monomethyl- oder Monoethylether des Glykols, Ethyldiglykol, Methoxybutanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol, Xylole oder Ethylbenzol, aromatische Chlorkohlenwasser-

stoffe, wie z. B. Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder Brombenzol, aromatische Nitroverbindungen, wie beispielsweise Nitrobenzol oder Nitrophenol, aliphatische Carbonsäureamide, wie z. B. Formamid oder Dimethylformamid, cyclische Carbonsäureamide, wie, z. B. N-Methyl-pyrrolidon, Carbonsäure C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ester, wie beispielsweise Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester, oder Benzoesäure-alkyl<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub></sub>ester, wie beispielweise Benzoesäureethylester oder heterocyclische Basen, wie z. B. Pyridine, Morpholin, Picolin sowie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Alkanole, wie z. B. Ethanol, Propanol, Butanol und Pentanole oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Xylol, Ethylbenzol und Cumol. Der Lösungsmittelfinish kann entsprechend den angestrebten Eigenschaften der Pigmentzubereitung in weiten Grenzen variieren. Normalerweise wird die Suspension der Präpigmentzubereitung bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 200 °C bis 24 Stunden behandelt. Die Lösungsmittelmenge kann in weiten Grenzen schwanken. Bevorzugt verwendet man die gleiche bis 5fache Gewichtsmenge Lösungsmittel, bezogen auf die Präpigmentzubereitung.

Die Behandlung in dem wäßrig-organischen Medium wird vorzugsweise 1 bis 6 Stunden bei etwa 80 bis etwa 150 °C durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach dem Finish zurückgewonnen und wieder eingesetzt. Bevorzugt wird die nach der Mahlung erhaltene Suspension der Präpigmentzubereitung ohne Zwischenisolierung eingesetzt. Je nach Verwendungszweck kann man die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Präpigmentzubereitungen in eine deckendere oder transparentere Form überführen, was über das Lösevermögen des Lösungsmittels, die Konzentration, die Temperatur und die Dauer der Behandlung gesteuert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen natürlichen oder synthetischen organischen Materialien, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z. B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß zu verwendenden Pigmente als Toner oder in Form von Präparationen oder Dispersionen einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% ein.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentzubereitungen eignen sich besonders für die Anwendung in Einbrennlacksystemen, z. B. in Alkyd-Melamin-Harzlacken und Acryl-Melaminharzlacken, Zweikomponentenlacksystemen auf Basis polyisocyanatvernetzbarer Acrylharze und wäßrigen Lacksystemen. Nach der Einarbeitung werden farbstarke, reine und glänzende Lackierungen mit sehr guter Wetterechtheit erhalten. Die so hergestellten Pigmentzubereitungen besitzen in modernen Lacksystemen ein sehr gutes Fließverhalten, auch bei hohen Pigmentkonzentrationen bei gleichzeitig hervorragender Flockungsstabilität.

Bei Verwendung von Pigmentdispergatoren auf Basis Naphthoylebenzimidazoldicarbonsäure und Bis-(3-aminopropyl)-piperazin werden Pigmentzubereitungen mit einwandfreier Überlackierbarkeit in allen gängigen Lacksystemen erhalten.

Die Herstellung dieser Pigmentzubereitungen nach dem beanspruchten Verfahren erfolgt ohne Abfallprodukte, mit wenig Chemikalien und mit Lösungsmitteln, die weiterverarbeitet oder die wieder vollständig regeneriert werden. Aus diesen Gründen ist dieses Verfahren besonders wirtschaftlich und umweltfreundlich.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der beanspruchten Pigmentzubereitungen in Lacksystemen wurden aus der Vielzahl der bekannten Systeme ein Alkyd-Melaminharz-Lack (AM6) auf Basis eines mittelöligen, nichttrocknenden Alkydharzes aus synthetischen Fettsäuren und Phthalsäureanhydrid und eines butanolveretherten Melaminharzes und Anteilen eines nichttrocknenden Alkydharzes auf Basis von Ricinensäure (kurzölig) sowie ein Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwäßrigen Dispersion (TSA-NAD) ausgewählt. In den nachfolgenden Beispielen wird darauf unter der Bezeichnung AM6 bzw. TSA-NAD verwiesen.

Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (Millbase-Rheologie) wird anhand der folgenden fünfstufigen Skala beurteilt:

- 5 dünnflüssig
- 4 flüssig
- 3 dickflüssig

2 leicht gestockt

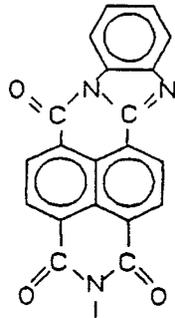
1 gestockt

Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301, der Firma ERICHSEN beurteilt.

5 Glanzmessungen erfolgten unter einem Winkel von 20 ° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma BYK-MALLINCKRODT.

In den nachstehenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Der in den Beispielen häufig auftretende unsubstituierte Rest Q<sub>2</sub> der Formel V

10



15

(V) (Q')

20

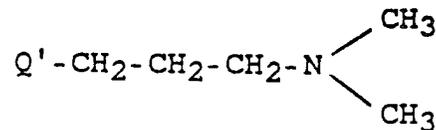
wird durch Q' abgekürzt.

25

**Beispiel 1**

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu der Suspension gibt man 2,0 g Pigmentdispersator der Formel

30



35

und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen ø 1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2 800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

40

Man erhält 79,3 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 4 und der Glanz mit 80 bewertet.

45

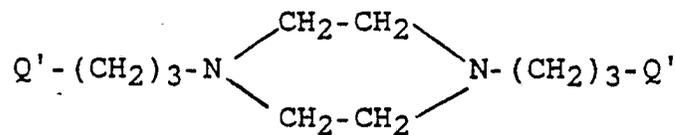
Verzichtet man bei der Pigmentzubereitungsherstellung auf den Pigmentdispersator, so erhält man ein Pigment, dessen Millbase-Viskosität mit 1 bewertet wird und einen Glanz von 64 aufweist. Das Pigment ist 13 % farbschwächer als die Pigmentzubereitung. Das aus dem gleichen Rohpigment gemäß der US-PS 4018791, Beispiel 9, erhaltene Pigment besitzt eine Millbase-Rheologie von 1. Der Glanz wird mit 8 bewertet.

50

**Beispiel 2**

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 4,0 g Pigmentdispersator der Formel

55



5

und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2 800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgeseibt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100 %ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

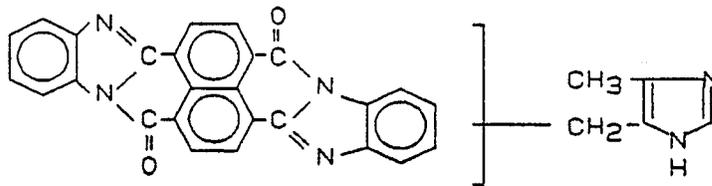
Man erhält 80,8 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 4 und der Glanz mit 81 bewertet.

Die Viskosität des 5%igen Volltonlacks beträgt 2,6". Ohne Pigmentdispersator beträgt die Viskosität 4,1". Das Pigment ist farbstärker als das nach Beispiel 1 erhaltene Pigment.

### 20 Beispiel 3

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 4,0 g Pigmentdispersator der Formel

25



30

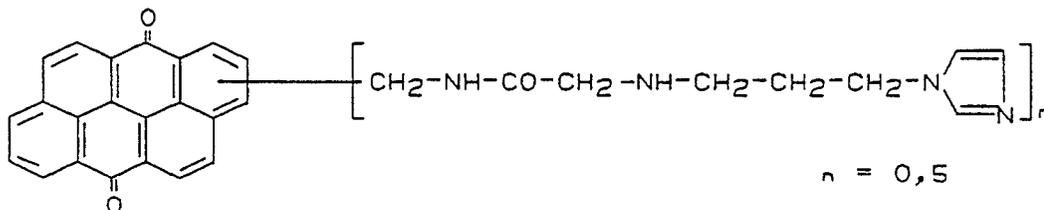
und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Quarz-Perlen  $\varnothing$  1 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2 800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgeseibt und die Quarz-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

Man erhält 81,3 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 2 bis 3 und der Glanz mit 81 bewertet.

### 45 Beispiel 4

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 1,6 g Pigmentdispersator der Formel

50



55

und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die

mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2 800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

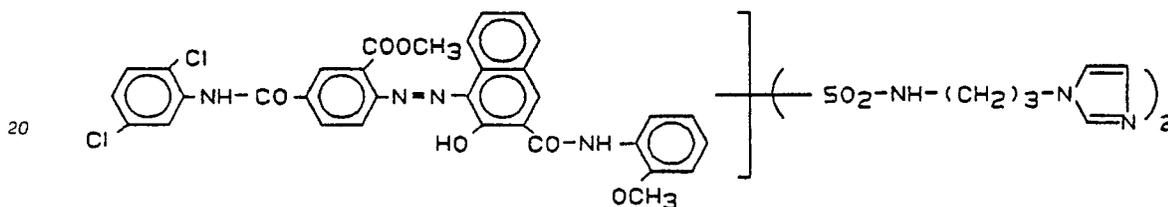
Man erhält 78,2 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 2 bis 3 und der Glanz mit 78 bewertet.

10

**Beispiel 5**

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 2,0 g Pigmentdispersator der Formel

15



und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2 800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

30

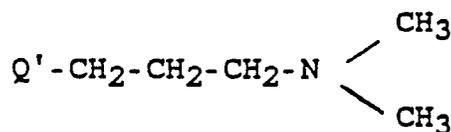
Man erhält 79,1 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 4 und der Glanz mit 81 bewertet.

35

**Beispiel 6**

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 2,0 g Pigmentdispersator der Formel

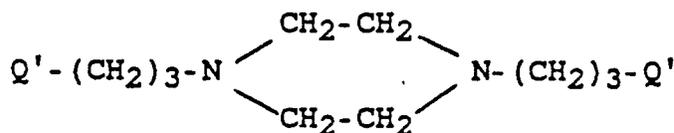
40



45

und 2,0 g Pigmentdispersator der Formel

50



55

und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol

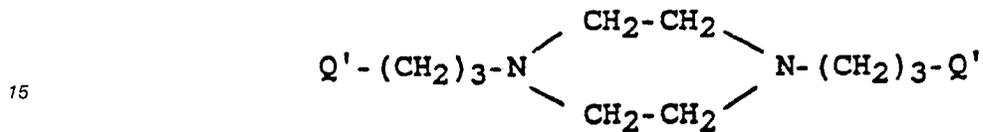
100%ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

Man erhält 81,7 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichigrote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 4 und der Glanz mit 83 bewertet.

5 Das Pigment ist farbstärker als das nach Beispiel 1 erhaltene Pigment.

### Beispiel 7

10 78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 6,0 g Pigmentdispersator der Formel



20 und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am

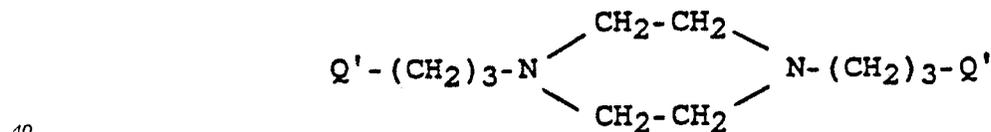
25 Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C. Man erhält 82,5 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 3 bis 4 und der Glanz mit 84 bewertet.

Das Pigment ist transparenter und farbstärker als das nach Beispiel 2 erhaltene Pigment.

30

### Beispiel 8

35 78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 4,0 g Pigmentdispersator der Formel



45 und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  0,6 bis 1 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden auf 150 °C. Man läßt auf 90 °C abkühlen, destilliert das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

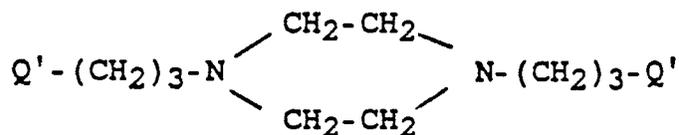
50 Man erhält 79,3 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 3 bis 4 und der Glanz mit 82 bewertet.

Das Pigment ist etwas deckender als das nach Beispiel 1 erhaltene Pigment.

55

### Beispiel 9

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 4,0 g Pigmentdispersator der Formel



5

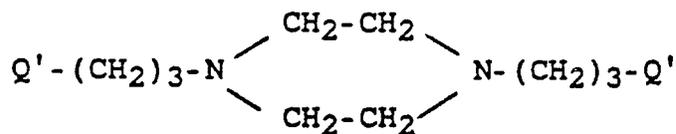
und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 400 g Isobutanol 100%ig zu und erhitzt 3 Stunden auf 150 °C. Man läßt auf 90 °C abkühlen, destilliert das Isobutanol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

Man erhält 80,9 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 3 bis 4 und der Glanz mit 83 bewertet.

#### 20 Beispiel 10

78 g 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 130 ml Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 4,0 g Pigmentdispersator der Formel

25



30 und rührt 15 Minuten nach. Anschließend füllt man diese Suspension in eine Perlmühle Typ Drais PM1, die mit 1 600 g Zirkoniumoxid-Perlen  $\varnothing$  1 bis 1,5 mm gefüllt ist, und mahlt 2 Stunden bei 2 800 UPM. Danach wird das Mahlgut abgesiebt und die Zirkoniumoxid-Perlen werden mit Wasser abgespült. Man saugt die Präpigmentzubereitungssuspension ab und wäscht mit Wasser nach. Der Filterkuchen wird danach mit soviel Wasser angerührt, daß das Gewicht der Suspension 580 g beträgt. Danach gibt man 80 g Xylol zu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Anschließend destilliert man das Xylol bis 100 °C am Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

Man erhält 80,1 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 3 bis 4 und der Glanz mit 82 bewertet.

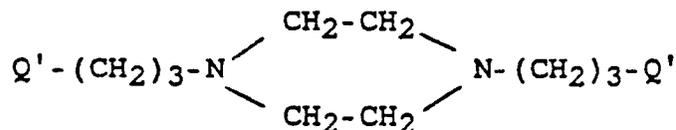
40 Das Pigment ist deckender als das nach Beispiel 1 erhaltene Pigment.

#### Beispiel 11

45

2 kg 4,10-Dibromanthron-Rohpigment in Form des feuchten Preßkuchens werden mit 10 l Wasser angerührt. Zu dieser Suspension gibt man 102 g Pigmentdispersator der Formel

50



55 und rührt 15 Minuten nach. Die Suspension wird danach in einer kontinuierlichen Rührwerkskugelmühle, die mit Zirkonoxid-Perlen vom Durchmesser 1 bis 1,5 mm gefüllt ist, in 4 Passagen bei 20 bis 30 °C gemahlen. Während der Mahlung werden von Zeit zu Zeit geringe Mengen Wasser zugesetzt, um optimale Mahlbedingungen aufrechtzuerhalten. 1000 g dieser Mahlgutsuspension werden danach mit 139 g Isobutanol versetzt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend destilliert man das Isobutanol bis 100 °C am

Übergang ab, saugt bei 50 °C ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 80 °C.

Man erhält 79,3 g Pigmentzubereitung. Bei der Ausprüfung im AM6-Lack erhält man farbstarke gelbstichig rote Lackierungen. Die Millbase-Rheologie (15%ig) wird mit 4 und der Glanz mit 80 bewertet.

5

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen der Anthanthronreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthanthron-Rohpigmente einer wäßrigen Perlmahlung in Gegenwart von Pigmentdispergatoren  
10 der allgemeinen Formeln



und/oder



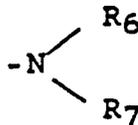
15

(I)

(II)

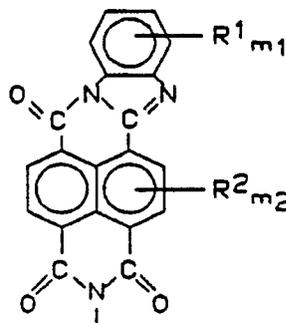
unterwirft, wobei in Formel (I)  $Q_1$  den Rest einer Anthanthron-, Azo-, Isoindolinon, Diketopyrrolopyrrol- oder Perinon-Verbindung,  $A_1$  eine direkte Bindung oder eine bivalente Gruppe aus der Reihe -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-,  
20 -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>- und Arylen oder eine chemisch sinnvolle Kombination dieser bivalenten Gruppen, X eine Gruppe

25



oder einen heterocyclischen Rest mit mindestens einem Stickstoffatom, und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoffatome oder gesättigte oder ungesättigte Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Gruppen und n eine ganze Zahl von 1 bis  
30 4 bedeuten, und in Formel (II)  $Q_2$  einen Rest der allgemeinen Formel

35



40

darstellt, in welcher R<sub>1</sub> ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- oder  
45 Cyanogruppen bedeutet, oder im Fall  $m_1 > 1$  eine Kombination dieser Substituenten sein kann, R<sub>2</sub> ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-, Alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- oder Cyanogruppe bedeutet oder im Fall  $m_2 > 1$  eine Kombination dieser Substituenten sein kann,  $m_1$  und  $m_2$  Zahlen von 1 bis 4 bedeuten,  $A_2$  eine bivalente Gruppe aus der Reihe -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, CR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>-, Arylen, -O-, -NR<sub>10</sub>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- oder eine chemisch sinnvolle Kombination dieser bivalenten Gruppen bedeutet, wobei p eine Zahl von 1 bis 6, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>  
50 und R<sub>10</sub> Wasserstoffatome oder gesättigte oder ungesättigte Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Gruppen darstellen, Y eine Dimethylamino- oder Diethylaminogruppe oder einen Imidazol- oder Piperazinrest bedeutet und z die Zahl 1 oder 2 darstellt, und die erhaltenen Präpigmentzubereitungssuspensionen ohne oder nach Zwischenisolierung einer thermischen Behandlung in Gegenwart oder Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von etwa 20 bis etwa 200 °C unterwirft.

55

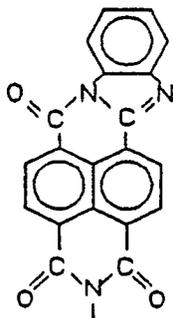
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthanthron-Rohpigmente einer Teilchengröße von > 5 µm verwendet.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Rohpigmente über das Oxoniumsulfat hergestellte Anthanthron-Rohpigmente verwendet.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentdispergatoren der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formel (II) verwendet in welcher  $Q_2$  den Rest

5

70



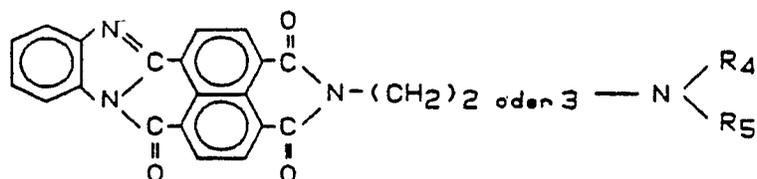
15

darstellt, Y eine Dimethylamino- oder Diethylaminogruppe oder einen Imidazol- oder Piperazinrest bedeutet und z die Zahl 1 oder 2 darstellt.

20

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentdispergatoren der Formel

25



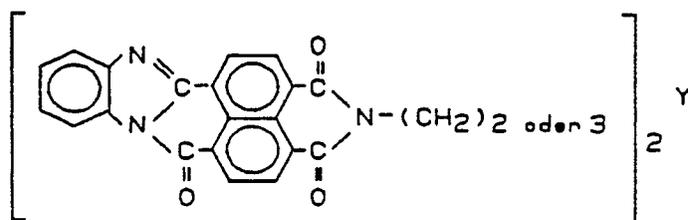
30

in welcher  $R_4$  und  $R_5$  Alkyl( $C_1$ - $C_4$ )-Gruppen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen Heterocyclus bilden, verwendet.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentdispergatoren der Formel

35

40



in welcher Y den Piperazinrest bedeutet, verwendet.

45

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen von Pigmentdispergatoren der in Ansprüchen 5 und 6 genannten Formeln verwendet.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispergatoren in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Anthanthron-Rohpigment, zusetzt.

50

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel zur thermischen Behandlung der Präpigmentzubereitungssuspensionen aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen verwendet.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Präpigmentzubereitungssuspensionen ohne oder nach Zwischenisolierung einer thermischen Behandlung in Gegenwart oder Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von etwa 80 bis etwa 150 °C unterwirft.

55

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach erfolgter Perlmahlung der Anthanthron-Rohpigmente in Gegenwart von Pigmentdispergatoren erhalte-

nen Präpigmentzubereitungssuspensionen ohne Zwischenisolierung einer thermischen Behandlung in Gegenwart organischer Lösungsmittel zuführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55